

# FACTORES QUE AFECTAN LA ESTRUCTURA DE RECUBRIMIENTOS DE CINC OBTENIDOS POR INMERSIÓN

## FACTORS AFFECTING THE HOT-DIP ZINC COATINGS STRUCTURE

P.R. Seré<sup>1</sup>, J.D. Culcasi<sup>2</sup>, C.L. Elsner<sup>3</sup>, A.R. Di Sarli<sup>4</sup>

### SUMMARY

*Coating solidification during hot-dip galvanizing is very complex due to Al-Fe, Al-Fe-Zn and Fe-Zn intermetallic compounds development. Fe-Zn ones are brittle and detrimental for mechanical properties, while the diffusion towards the surface of a segregated insoluble alloying such as antimony causes the sheet darkness. Steel sheets of different roughness were hot-dip galvanized under different operation conditions using a laboratory scale simulator. The effect of steel roughness and process parameters upon coating characteristics were analysed. Experimental results showed that the steel roughness affects the coating thickness, zinc grain size and texture as well as the out-bursts development, while the process parameters affects the Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> morphology and antimony segregation.*

**Keywords:** *Galvanized steel sheet, hot-dip galvanizing, microstructure, alloy layer, roughness, zinc coatings.*

### INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de galvanizado por inmersión, las reacciones químicas que tienen lugar entre el acero y el cinc líquido dan origen a la formación de diferentes fases. Así, sobre el sustrato crecen cuatro fases:  $\Gamma$  (18-31% Fe),  $\Gamma_1$  (19-24% Fe),  $\delta$  (8-13% Fe) y  $\zeta$  (6-7% Fe). Por último, se forma una solución sólida de hierro en cinc (fase  $\eta$ ), la cual disuelve alrededor de 0,04% de hierro [1]. Las mencionadas fases intermetálicas son duras y frágiles, razón por la cual el producto obtenido no es apto para el conformado ya que enevitablemente se produciría la fisuración y desprendimiento del recubrimiento. La adición al baño de 0,1-0,3% de aluminio conduce a la rápida formación de una fase Al-Fe que inhibe el crecimiento de los compuestos intermetálicos de Fe-Zn y, por lo tanto, mejora las propiedades mecánicas de la chapa galvanizada [2]. Esta fase intermetálica ha sido identificada por algunos autores como Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> mientras que otros sugieren que se trata de un compuesto ternario de Fe-Al-Zn [3]. El carácter transitorio de esta película de inhibición tiene como consecuencia indeseable la nucleación y

---

<sup>1</sup> Becario de Perfeccionamiento de la CIC

<sup>2</sup> Profesor Adjunto, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, UNLP

<sup>3</sup> Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET; Profesor Adjunto, UNLP

<sup>4</sup> Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

crecimiento localizado de compuestos intermetálicos de Fe-Zn (“out-bursts”), los que emergen del acero base al romperse la capa de inhibición [4, 5]. La ocurrencia o no de este fenómeno depende de la temperatura y composición química del baño (fundamentalmente del contenido de Al), del tiempo de inmersión, de la velocidad de enfriamiento y de la condición superficial del sustrato [3, 6] la cual tiene, además, efecto sobre las características de la película de cinc. La orientación cristalográfica (textura) de los granos de cinc depende principalmente de factores externos tales como: velocidad de enfriamiento, gradiente térmico y condición superficial del acero durante el proceso de solidificación [7]. Este parámetro ejerce a su vez una marcada influencia sobre la resistencia a la corrosión, la pintabilidad y la conformabilidad de la chapa [8, 9, 10].

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la rugosidad del sustrato, de la temperatura del baño y de la velocidad de enfriamiento sobre la morfología de la capa de inhibición, la tendencia a la formación de “out-bursts” y la orientación cristalográfica de los granos de cinc. Asimismo, se investigó el efecto de la rugosidad del acero base sobre el tamaño de los cristales y el espesor de la película de cinc.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se galvanizaron flejes de acero, de 200x60x1 mm cuya composición química se muestra en la **Tabla I**. La rugosidad superficial de las muestras se modificó tratándolas con distintos abrasivos. Las condiciones operativas utilizadas fueron las siguientes: composición del baño (**Tabla II**); temperatura 470 ó 520°C; tiempo de inmersión 30 s; velocidad de enfriamiento entre 5 y 22°C s<sup>-1</sup> (**Tabla III**).

**Tabla I**

**Composición química del acero base (en p/p%)**

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>
0,060	0,250	0,015	0,015	0,020	0,040

**Tabla II**

**Composición química del baño (en p/p%)**

<b>Sb</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
0,09	0,20	0,04	99,67

La morfología y composición de las distintas fases se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), analizador EDAX y difracción de rayos X (XRS). Se realizaron observaciones metalográficas según dos planos: transversal y paralelo a la

superficie de la chapa. Las muestras para observación transversal se atacaron con Nital 1% + ácido crómico mientras que, en las paralelas a la superficie, la película de cinc fue disuelta en solución de ácido sulfúrico + inhibidor para evitar la disolución del intermetálico Fe-Al. Mediante XRS se determinó la intensidad de las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos de cinc y se las comparó con los valores dados por la carta ASTM 4-831, correspondiente a una muestra de polvos con orientación al azar. Para cada plano analizado se calculó la siguiente relación:

$$R_{(hk.l)} = (I_{(hk.l)} / \sum I_{(hki.li)}) \times 100$$

donde  $I_{(hk.l)}$  es la intensidad de la reflexión y  $\sum I_{(hki.li)}$  es la suma de las intensidades de todas las reflexiones analizadas. La misma relación se realizó a partir de los datos obtenidos de la carta ASTM 4-831 (muestra patrón,  $R_{p(hk.l)}$ ).

**Tabla III**

**Condiciones experimentales operativas**

Muestra	Temperatura [°C]	Rugosidad $R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	Velocidad de enfriamiento [°C s <sup>-1</sup> ]
A	470	0,95	5,0
B	470	1,30	6,6
C	470	2,30	8,4
D	470	0,95	22,0
E	520	0,95	6,3
F	520	1,30	7,0
G	520	2,30	11,0

Por último se calculó el coeficiente de textura,  $CT_{(hk.l)}$ , definido como:

$$CT_{(hk.l)} = R_{(hk.l)} / R_{p(hk.l)}$$

Un  $CT_{(hk.l)} > 1$  indica una orientación preferencial del plano correspondiente (hk.l) con respecto a la exhibida por la muestra patrón.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.- Topografía del sustrato

Para una temperatura del baño de 470°C, la disminución del tamaño de los cristales de cinc con el aumento de la rugosidad del acero mostrada en la Fig.1a se atribuye a que al aumentar la superficie específica también lo hace el número de sitios de nucleación, factor este último que conduce a la obtención de cristales de cinc más pequeños. Por otro lado, al ser mayor la cinética de la reacción entre el hierro y el cinc a 520°C que en el caso anterior, se

presume la existencia no sólo de una disolución más rápida en las zonas con mayor energía superficial (i.e., los picos superficiales del hierro) sino también que ésto conduciría a una disminución de la superficie específica y, por ende, del número de centros de nucleación y crecimiento. Tal presunción ha permitido explicar el motivo por el cual, a esta temperatura, el tamaño de grano del cinc depositado era similar al de las muestras de menor rugosidad ensayadas a 470°C; sin embargo, se continúa investigando con el objeto de encontrar mayor evidencia experimental que la apoye. Otro aspecto a tener en cuenta es que al incrementarse la altura y densidad de picos (i.e., la rugosidad) también aumenta el arrastre de cinc líquido y, en consecuencia, el espesor de la película de Zn (Fig. 1b).

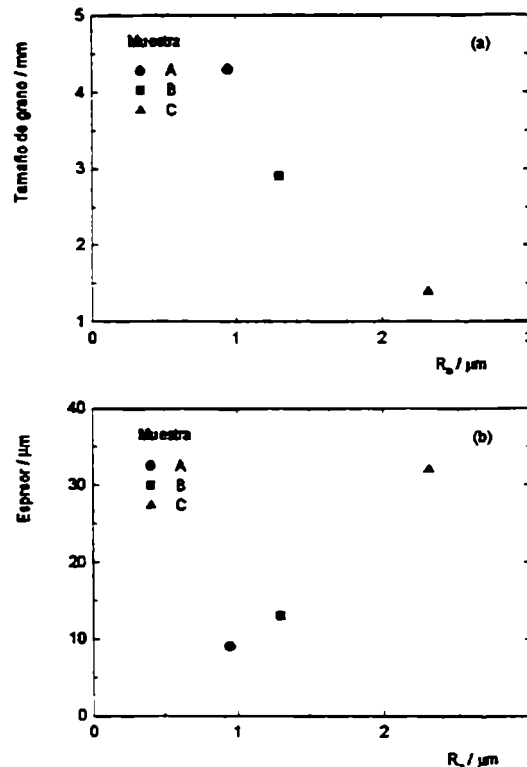


Fig. 1. Tamaño de los cristales a) y espesor b) del recubrimiento de cinc vs. rugosidad media del acero ( $R_a$ ).

En cuanto a la influencia de la rugosidad del acero sobre la textura del recubrimiento, las muestras con mayor rugosidad presentaron un mayor coeficiente de textura para los planos (00.2), Fig.2, indicando que un aumento de la superficie específica promueve el desarrollo de planos basales paralelos al sustrato.

En concordancia con lo publicado por Shah et al [11], a partir de comparar los resultados experimentales descriptos para los parámetros anteriores (espesor, textura y tamaño de grano) puede inferirse que la relación existente entre los mismos es: inversa entre el desarrollo de los planos basales y el tamaño de grano y directa entre aquél y el espesor del recubrimiento.

Con referencia a la formación de la capa de inhibición, identificada mediante XRS como  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$ , no se detectaron diferencias en la morfología y tamaño de sus cristales al cambiar la rugosidad (Fig.3). Según Gutman et al [4], esta fase intermetálica está compuesta por dos subcapas; una de ellas, constituida por cristales equiaxiales de aproximadamente 60 nm de

diámetro, compacta y muy delgada en contacto con el sustrato mientras que la segunda, depositada sobre aquélla, es más gruesa y está formada por cristales aplastados de 300 a 600 nm de diámetro y aproximadamente 200 nm de espesor. La cinética del proceso de nucleación y crecimiento de la capa delgada es muy rápida, del orden de una fracción de segundo, en tanto que la de la superior, correspondiente a la segunda etapa de crecimiento, es mucho más lenta debido a que está controlada por la difusión del hierro a través de la ya solidificada capa adherida al acero. Por otro lado, mientras el mencionado proceso para la capa delgada está controlado por las características estructurales del acero, en la superior exhibe una morfología y orientación cristalográfica al azar. Este hecho explicaría la falta de correlación entre la rugosidad del sustrato y la morfología del intermetálico de Fe-Al. En lo que respecta a la formación de "out bursts", originada por la rotura localizada de la capa de inhibición, se encontró que el aumento de rugosidad estaría acompañado por una tendencia al crecimiento localizado de fases de Fe-Zn (Fig.4).

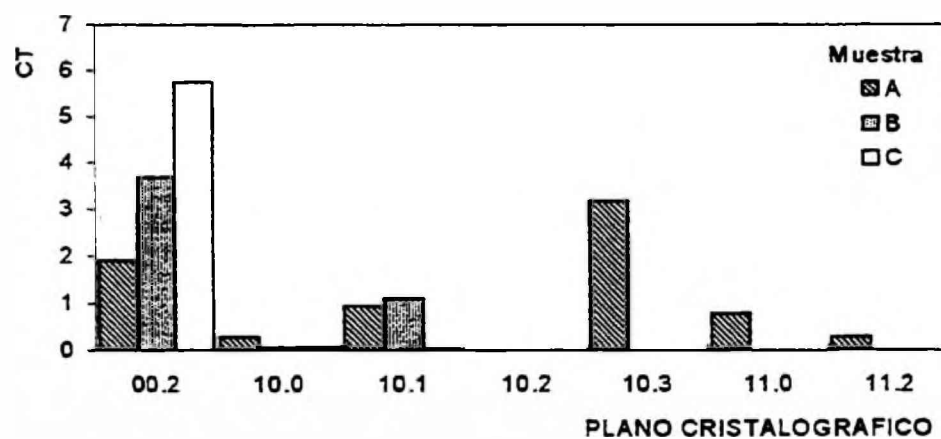
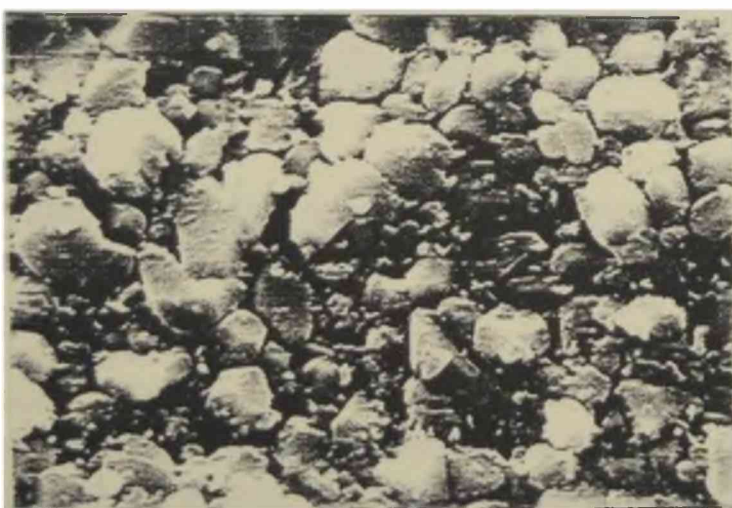
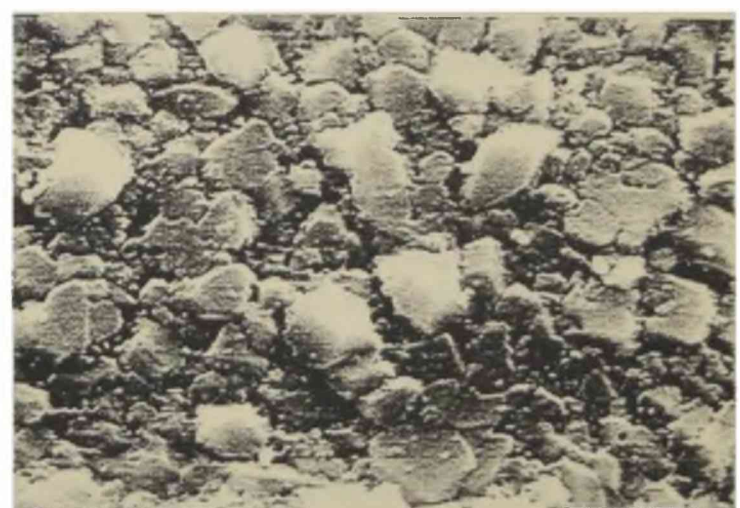


Fig. 2. Coeficiente de textura vs. Ra para las muestras: A ( $R_a = 0,95\mu\text{m}$ ), B ( $R_a = 1,30\mu\text{m}$ ) y C ( $R_a = 2,30\mu\text{m}$ ).



a)



b)

Fig. 3. Morfología de la capa de inhibición vs. Ra para las muestras: a) E ( $R_a = 0,95\mu\text{m}$ , X 7700) y b) G ( $R_a = 2,30\mu\text{m}$ , X 7700).

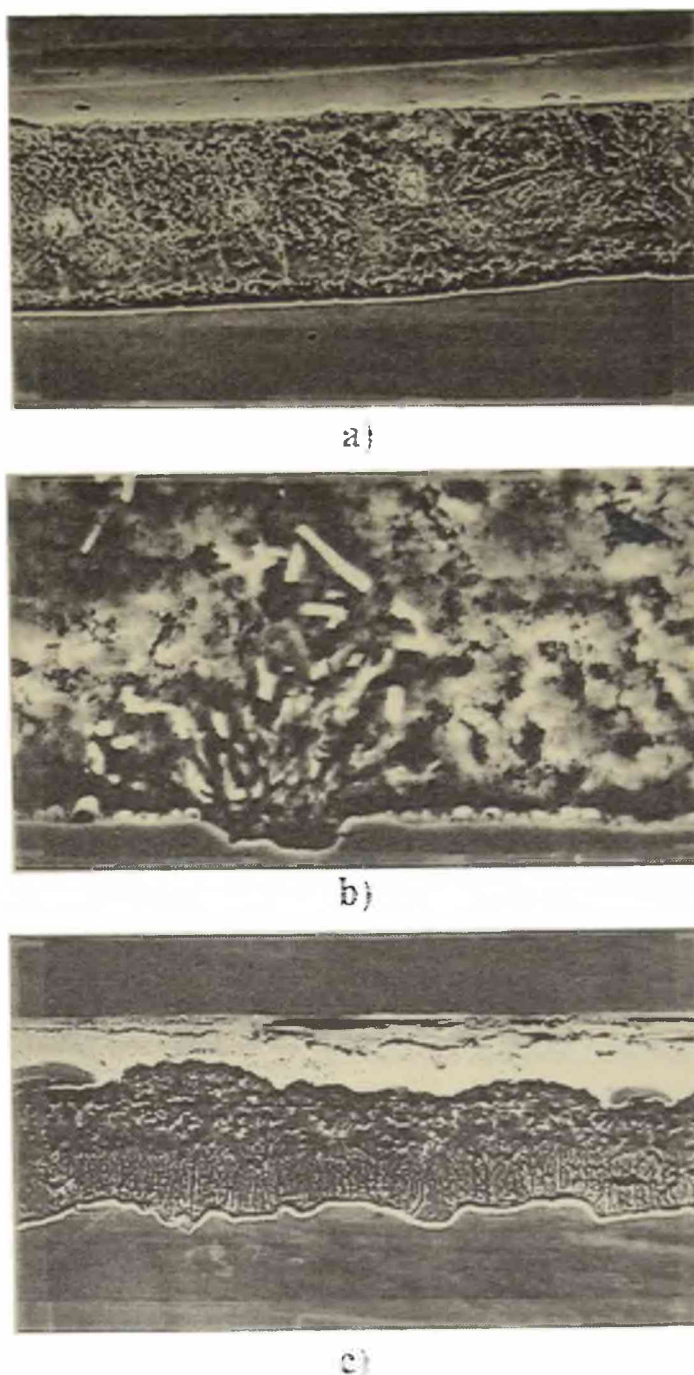


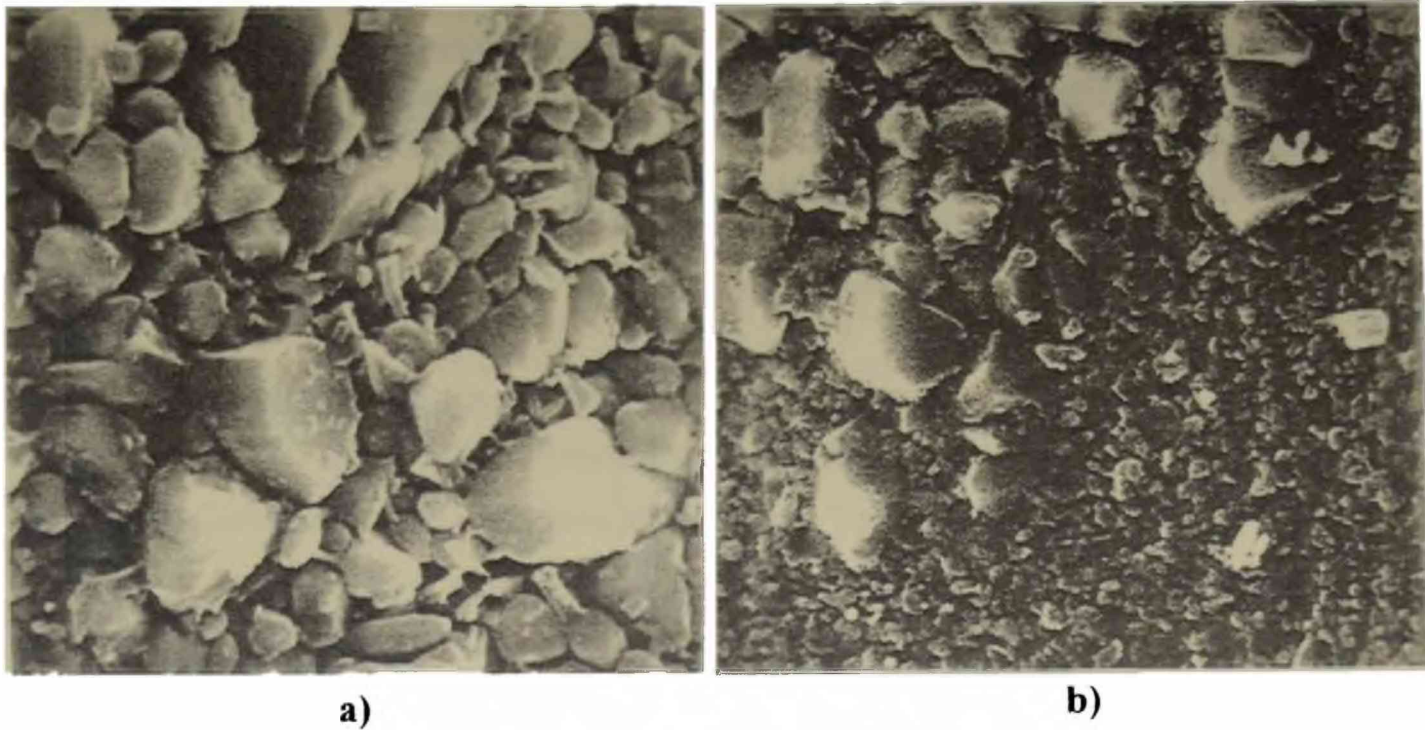
Fig. 4. Desarrollo de "out-bursts" vs. Ra para las muestras: a) A ( $Ra = 0,95\mu m$ , X 500), b) B ( $Ra = 1,30\mu m$ , X 1490) y c) C ( $Ra = 2,30\mu m$ , X 500).

## 2.- Temperatura del baño

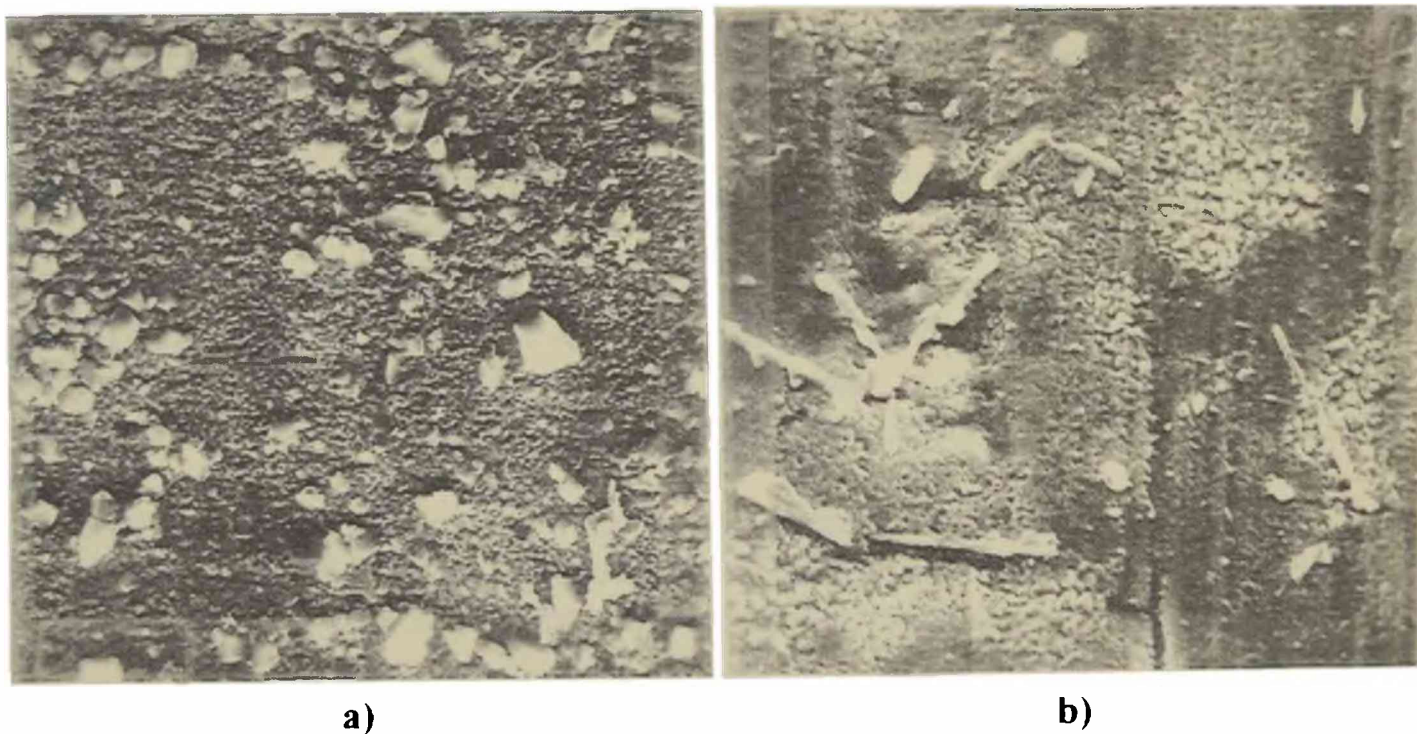
Si bien en los ensayos realizados a ambas temperaturas la morfología del intermetálico  $Fe_2Al_5$  fue granular resultó evidente que, a mayor temperatura, se produce un mayor crecimiento de esta fase, alcanzándose un gran desarrollo de los cristales que se distribuyen homogéneamente en forma y tamaño sobre la superficie (Fig.5a); a menor temperatura se observó no sólo la presencia de cristales más pequeños sino también de sitios donde el intermetálico crece preferencialmente, hecho a partir del cual se infirió que, en su primera etapa, el crecimiento no es homogéneo sino que se desarrolla heterogéneamente a lo largo de la superficie (Fig 5b). Las muestras galvanizadas a  $520^\circ C$  mostraron un crecimiento de fases de Fe-Zn mientras que a  $470^\circ C$  no se detectó la presencia de "out-bursts".

Relacionado con a la orientación cristalográfica del recubrimiento, no se encontró ninguna dependencia entre la temperatura del baño y la textura.





**Fig. 5. Morfología de la capa de inhibición en función de la temperatura del baño de cinc (T) para las muestras:**  
**a) E ( $T = 520^{\circ}\text{C}$ , X 7700) y b) A ( $T = 470^{\circ}\text{C}$ , X 7700).**



**Fig. 6. Morfología de la capa de inhibición vs. velocidad de enfriamiento ( $v_c$ ) para las muestras:**  
**a) A ( $v_c = 5^{\circ}\text{C seg}^{-1}$ , X 2500) y b) D ( $v_c = 22^{\circ}\text{C seg}^{-1}$ , X 2500).**

### **3.- Velocidad de enfriamiento**

La velocidad de enfriamiento tiene una marcada influencia sobre la formación del intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Así, al aumentar ésta de  $5$  a  $22^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , el tamaño de los cristales de la capa de inhibición disminuye (Fig.6a); además, los estudios de EDAX realizados en las muestras enfriadas a mayor velocidad detectaron, sobre el intermetálico, un agregado acicular formado

mayormente por antimonio, Fig.6b. Este hecho es muy importante ya que el antimonio segregado a la superficie es el responsable del ennegrecimiento de la chapa en cortos tiempos de exposición a la intemperie, perjuicio que podría evitarse si el antimonio segregara sobre el intermetálico y no sobre la superficie. Los estudios del efecto sobre la textura determinaron que con el incremento de la velocidad de enfriamiento aumenta el coeficiente de textura de los planos basales (Fig.7).

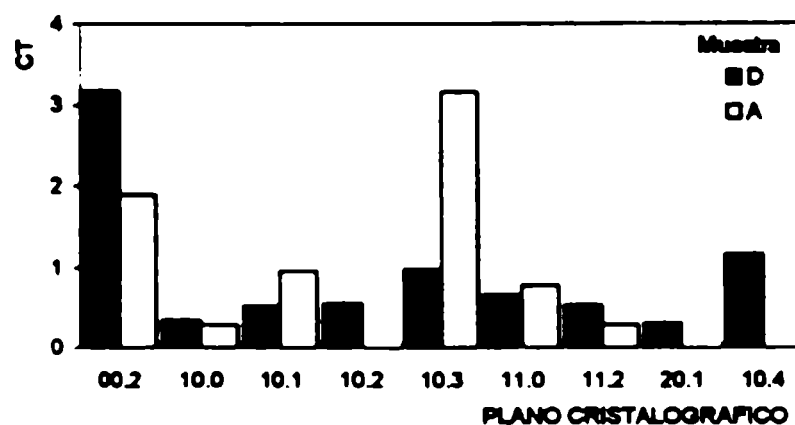


Fig. 7. Coeficiente de textura vs.  $v_c$  para las muestras: D ( $v_c = 22^\circ\text{C seg}^{-1}$ ) y A ( $v_c = 5^\circ\text{C seg}^{-1}$ ).

## CONCLUSIONES

- La rugosidad del acero es un parámetro que influye significativamente las características del recubrimiento. En tal sentido, al aumentar dicha rugosidad se incrementa el espesor del recubrimiento, disminuye el tamaño de grano de cinc y se desarrolla una más definida textura basal. Existe, además, una mayor tendencia a la formación de “out-bursts”.
- Altas temperaturas del baño producen un excesivo crecimiento de los cristales de la capa de inhibición y una gran tendencia a la formación de “out-bursts”. No se encontró dependencia entre la temperatura del baño y la textura de los cristales de cinc.
- El empleo de un eficiente medio para extraer el calor de las muestras a la salida del baño (por ej., “spray” de agua) produce un aumento de la velocidad de enfriamiento y, como consecuencia de ello, no sólo una disminución del tamaño de los granos del intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  sino que, por esto último, también promueve la orientación cristalográfica de los planos basales paralelos al sustrato. Además, al aumentar la segregación de antimonio sobre el intermetálico disminuye el ennegrecimiento de la superficie de la chapa.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el apoyo económico brindado para su ejecución.



## REFERENCIAS

- Desmond C., Cook and Richard G. Grant, *Galvatech '95 Conference Proceeding*, Chicago, USA, 1995: 497-508.
- ASM Handbook, Ninth Edition, 13, Hot-Dip Coatings, 1992. 432.
- C. S. Lin and M. Meshii, *Galvatech '95 Conference Proceeding*, Chicago, USA, 1995: 335-342.
- M. Guttmann, Y. Leprêtre, A. Aubry, M. J. Roch, T. Moreau, P. Drillet, J. M. Mategne, H. Baudin, *Galvatech '95 Conference Proceeding*, Chicago, USA, 1995: 295-307.
- Y. Hisamatsu, *Galvatech '89 Conference Proceeding*, Tokyo, Japan, 1989: 3-12.
- W. Maschek, S. P. Hayes and A. R. Marder, *Galvatech '95 Conference Proceeding*, Chicago, USA, 1995: 309-318.
- S. Chang, J. C. Shin, *Corrosion Sci.*, **36**(8), 1994: 1425-1436.
- J. L. Millán, *J. Material Engineering & Performance*, **1**(2), 1992. 275-283.
- J. H. Lindsay, R. F. Paluch, H. D. Nine, V. R. Miller, T. J. O'Keefe, *Plating Surf. Finish.*, Mar., 1989. 62-69.
- S. J. Shaffer, W. E. Nojima, P. N. Skalpelos, J. W. Morris, *TMS Symposium on Zinc-Based Steel Coating Systems Conference Proceeding*, Detroit, USA, 1990. 251-261.
- S. R. H. Shah, J. A. Dilewijns, R. D. Jones, *Galvatech '92 Conference Proceeding*, Amsterdam, Netherlands, 1992. 105-111.